

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-219659  
 (43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/30  
 B41M 5/28



(21)Application number : 2000-031519

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.2000

(72)Inventor : JINBO YOSHIHIRO  
 NAGASE HISATO  
 NOMURA KIMIATSU  
 HIGUCHI SATOSHI  
 TAKEMASA KATSUYA

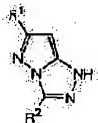
## (54) HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-sensitive recording material of improved storage properties for providing a brilliant image of a color in the range from yellow to red.

SOLUTION: A heat-sensitive recording material contains at least one kind of diazo compound and at least one kind of coupler to be colored by the reaction with the diazo compound and also contains at least one kind of component represented by general formula (1). In the formula, R1 represents a hydrogen atom, an alkyl group or an aryl group and R2 also represents a hydrogen atom, an alkyl group or an aryl group. Either one of R1 and R2, however, represents the aryl group.

一般式 (1)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-219659

(P 2 0 0 1 - 2 1 9 6 5 9 A)

(43) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード	(参考)
B41M 5/30		B41M 5/18	102	T 2H026
5/28			102	S
			112	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全28頁)

(21) 出願番号 特願2000-31519 (P 2000-31519)

(22) 出願日 平成12年2月9日 (2000.2.9)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 神保 良弘

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 長瀬 久人

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 保存性が向上し、鮮やかな黄色から赤色の画像が得られる感熱記録材料の提供。

【解決手段】 支持体上に少なくとも1種のジアゾ化合物および該ジアゾ化合物と反応して発色する少なくとも1種のカブラーを含む感熱記録材料において、カブラーとして下記一般式(1)の化合物の少なくとも一種を含む有する感熱記録材料。

【化1】

一般式(1)



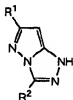
式中R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、  
R<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基を表す。ただし、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のいずれか一方はアリール基をあらわす。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1種のジアゾ化合物および該ジアゾ化合物と反応して発色する少なくとも1種のカプラーを含む感熱記録材料において、カプラーとして下記一般式(1)の化合物の少なくとも一種を含有する感熱記録材料。

## 【化1】

## 一般式(1)

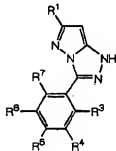


式中R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基を表す。ただし、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>のいずれか一方はアリール基をあらわす。

【請求項2】 支持体上に少なくとも1種のジアゾ化合物および該ジアゾ化合物と反応して発色する少なくとも1種のカプラーを含む感熱記録材料において、カプラーとして下記一般式(2)の化合物の少なくとも一種を含有する請求項1に記載の感熱記録材料。

## 【化2】

## 一般式(2)

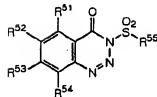


式中R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、シアノ基を表す。

【請求項3】 支持体上に少なくとも1種のジアゾ化合物および該ジアゾ化合物と反応して発色する少なくとも1種のカプラーを含む感熱記録材料において、ジアゾ化合物として下記一般式(3)の化合物の少なくとも一種を含有する請求項1または2に記載の感熱記録材料。

## 【化3】

## 一般式(3)



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基から選ばれるいずれかの基をあらわし、R<sup>5</sup>はアルキル基、アリール基をあらわす。

【請求項4】 支持体上に少なくとも1種のジアゾ化合物および該ジアゾ化合物と反応して発色する少なくとも1種のカプラーを含む感熱記録材料において、ジアゾ化合物がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項5】 有機塩基を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の感熱記録材料。

【請求項6】 マイクロカプセルを形成するカプセル壁がウレタンおよび/あるいはウレアを構成成分とすることを特徴とする請求項4または請求項5に記載の感熱記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジアゾ化合物および該ジアゾ化合物と反応して発色するカプラーを含む感熱記録材料に関し、さらに詳しくは、保存性が向上し、鮮やかな黄色から赤色の画像が得られる感熱記録材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】感熱記録材料の高性能化にともなって、黄色から赤色発色の画像が得られ、かつ記録材料のシェルフライフ、画像の保存性を向上した感熱記録材料が強く要求されている。

【0003】ジアゾ化合物はフェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物などのカプラーと呼ばれる化合物と反応してにアゾ染料を形成する。また、ジアゾ化合物は光照射によって分解し、その活性を失う。この性質を利用してジアゾ化合物は、ジアソコピーに代表される光記録材料として古くから利用されている(日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編—」コロナ社(1982)89~117、182~201頁参照)。

【0004】最近では画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾ化合物とカ

ブラーを画像信号に従って加熱し、反応させて画像を形成させた後、光照射して画像を定着する。光定着型感熱記録材料が提案されている(佐藤弘次 画像電子学会誌 第11巻 第4号(1982)290~296頁など)。

【0005】しかしながら、これらの記録材料は、暗所であってもジアゾ化合物が徐々に熱分解して反応性を失うので、記録材料としてのシェルライフが短いという欠点があった。この欠点を改善する目的で、ジアゾ化合物をマイクロカプセル中に内包させ、ジアゾ化合物を水・塩基のような分解を促進させる物質と隔離する方法が提案された。この方法により、記録材料としてのシェルライフを飛躍的に向上させることが可能となる(宇佐美智正ら 電子写真学会誌 第26巻 第2号(1987)115~125頁)。

【0006】室温より高いガラス転移温度を有するマイクロカプセルは、室温におけるカプセル壁が物質非透過性を示す一方、ガラス転移温度以上では物質透過性を示すため、熱応答性マイクロカプセルとして、感熱記録材料に使用できる。即ち、支持体上に、ジアゾ化合物を含有した熱応答性マイクロカプセルとカプラーおよび塩基を含有する感熱記録層を塗布した記録材料により、

(1) ジアゾ化合物を長期間安定に保持させることができる、(2) 加熱による発色画像形成、(3) 光照射による画像化が可能となる。

【0007】このような感熱記録材料において、近年多色画像を形成する記録材料(特開平4-135787、同4-144784)のような高機能化が図られているが、記録材料の高機能化に伴い、発色画像の色相に優れ、画像部の耐光性等の性能向上が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の現状を踏まえてなされたもので、鮮やかで、耐光性が良好なジアゾ感熱記録材料を提供することを目的とする。

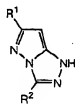
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、カプラーとして一般式(1)あるいは(2)の化合物とジアゾ化合物を用いることできわめて良好な黄色から赤色画像が得られることを見だし本発明に至った。

【0010】

【化4】

一般式(1)

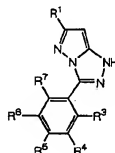


【0011】式中R'は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基を表す。ただし、R'およびR'のいずれか一方はアリール基をあらわす。

【0012】

【化5】

一般式(2)



【0013】式中R'は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホアミド基、シアノ基を表す。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態について詳細に説明する。一般式(1)及び一般式(2)で表される化合物において、R'は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、R'およびR'のいずれか一方は少なくともアリール基をあらわす。

【0015】一般式(1)あるいは一般式(2)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から30のアルキル基が好ましい。たとえば、メチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、ターシャリーブチル、ノルマルペンチル、ノルマルヘキシル、ノルマルヘプチル、ノルマルオクチル、3-ヘプチル、2-エチルヘキシル、2,4,4-トリメチルペンチル、3,5,5-トリメチルヘキシル、ノルマルドデシル、シクロヘキシル、ベンジル、アリル、2-クロロエチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-フェノキシエチル、2-β,5-ジ-ターシャリアミルフェノキシエチル、2-ベンゾイルオキシエチル、メトキシカルボニルメチル、メトキシカルボニルエチル、ブトキシカルボニルエチル、2-イソプロピルオキシエチルが好ましい。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、総炭素数6から30のアリール基が好ましい。たとえばフェニル、4-メチルフェニル、3-メチルフェニル、2-

メチルフェニル、4-クロロフェニル、2-クロロフェニル、2-エトキシフェニル、3-エトキシフェニル、4-エトキシフェニル、2-デシルオキシフェニル、3-デシルオキシフェニル、4-デシルオキシフェニルが好ましい。

【0016】一般式(1)で表される化合物の中で、特に一般式(2)で表される化合物が好ましい。すなわち、一般式(1)のR<sup>1</sup>で表されるアリール基はフェニル基が好ましく、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>の置換基を有し、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>はそれぞれ酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホアミド基、シアノ基を表す。またR<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>のうち二つが結合し、環を形成していても良い。

【0017】R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>で表されるハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。特に塩素原子、臭素原子が好ましい。

【0018】R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>で表されるアルキル基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数1から30のアルキル基が好ましく、たとえば、メチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、ターシャリーブチル、ノルマルヘキシル、ノルマルオクチル、2-エチルヘキシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、ノルマルデシル、シクロヘキシル、ベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、アリル、2-クロロエチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-フェノキシエチル、2-(2,5-ジターシャリアミルフェノキシ)エチル、2-ベンゾイルオキシエチル、メトキシカルボニルメチル、メトキシカルボニルエチル、メトキシカルボニルエチル、2-イソプロピルオキシエチル、2-メタンスルホニルエチル、2-エトキシカルボニルメチル、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル、トリクロメチル、トリフルオロメチルが好ましい。

【0019】R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>で表されるアリール基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数6から30のアリール基が好ましく、たとえばフェニル、4-メチルフェニル、3-メチルフェニル、2-メチルフェニル、4-クロロフェニル、2-クロロフェニルが好ましい。

【0020】R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>で表されるアルコキシ基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から20のアルコキシ基が好ましい。たとえば、メトキシ、エトキシ、ノルマルプロピルオキシ、イソプロピルオキシ、ノルマルブチルオキシ、ターシャリーブチルオキシ

シ、ノルマルヘキシルオキシ、ノルマルオクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ、ノルマルデシルオキシ、ノルマルデシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、アリルオキシ、2-メトキシエトキシ、2-エトキシエトキシ、2-フェノキシエトキシ、2-(2,5-ジターシャリアミルフェノキシ)エトキシ、2-ベンゾイルオキシエトキシ、メトキシカルボニルメチルオキシ、メトキシカルボニルエチルオキシ、プトキシカルボニルエチルオキシ、2-イソプロピルオキシエチルオキシが好ましい。

【0021】R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>で表されるアリールオキシ基は置換基を有していてもよく、総炭素数6から30のアリールオキシ基が好ましい。たとえばフェノキシ、4-メチルフェノキシ、2-メチルフェノキシ、2-クロロフェノキシが好ましい。

【0022】R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>で表されるアルキルチオ基は、置換基を有していてもよく、総炭素数1から20のアルキルチオ基が好ましい。たとえば、メチルチオ、エチルチオ、ノルマルブチルチオ、ターシャリーブチルチオ、ノルマルヘキシルチオ、ノルマルオクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、ノルマルデシルチオ、シクロヘキシルチオ、ベンジルチオ、エトキシカルボニルメチルチオが好ましい。

【0023】R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>で表されるアリールチオ基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数6から30のアリールチオ基が好ましく、たとえばフェニルチオ、4-メチルフェニルチオ、3-メチルフェニルチオ、2-メチルフェニルチオ、4-クロロフェニルチオ、2-クロロフェニルチオが好ましい。

【0024】R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>で表されるアルキルスルホニル基は、置換基を有していてもよく、総炭素数1から20のアルキルスルホニル基が好ましい。たとえば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ノルマルブチルスルホニル、ノルマルヘキシルスルホニル、ノルマルオクチルスルホニル、2-エチルヘキシルスルホニル、ノルマルデシルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル、ベンジルスルホニル、エトキシカルボニルメチルスルホニルが好ましい。

【0025】R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>で表されるアリールスルホニル基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数6から30のアリールスルホニル基が好ましく、たとえばフェニルスルホニル、4-メチルフェニルスルホニル、3-メチルフェニルスルホニル、2-メチルフェニルスルホニル、4-クロロフェニルスルホニル、2-クロロフェニルスルホニルが好ましい。

【0026】R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>で表されるアルコキシカルボニル基は置換基を有していてもよく、総炭素数2から20のアルコキシカルボニル基が好ましい。たとえば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、

ノルマルプロピルオキシカルボニル、イソプロピルオキシカルボニル、ノルマルブチルオキシカルボニル、ターシャリーブチルオキシカルボニル、ノルマルヘキシルオキシカルボニル、ノルマルオクチルオキシカルボニル、ペンジルオキシカルボニル、アリルオキシカルボニル、2-メトキシエトキシカルボニル、2-エトキシエトキシカルボニル、2-フェノキシエトキシカルボニル、2-(2,5-ジ-ターシャリアミルフェノキシ)エトキシカルボニル、2-ベンゾイルオキシエトキシカルボニル、メトキシカルボニルメチルオキシカルボニル、メトキシカルボニルエチルオキシカルボニル、プトキシカルボニルエチルオキシカルボニル、2-イソプロピルオキシエチルオキシカルボニルが好ましい。

【0027】 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ で表されるアリールオキシカルボニル基は置換基を有していてもよく、総炭素数7から20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。たとえば、フェノキシカルボニル、4-メチルフェノキシカルボニル、2-メチルフェノキシカルボニル、2-クロロフェノキシカルボニルが好ましい。

【0028】 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ で表されるアシルオキシ基は置換基を有していてもよく、総炭素数2から20のアシルオキシ基が好ましい。たとえば、アセチルオキシ、プロパニールオキシ、ブタニールオキシ、ヘキサニールオキシ、オクタニールオキシ、2-エチルヘキサニールオキシ、ドデカニールオキシ、ベンゾイルオキシ、4-メトキシベンゾイルオキシ、2-メトキシベンゾイルオキシ、4-クロロベンゾイルオキシ、2-クロロベンゾイルオキシ、4-メチルベンゾイルオキシ、2-メチルベンゾイルオキシが好ましい。

【0029】 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ で表されるアシル基は、置換基を有していてもよく、総炭素数2から20のアシル基が好ましい。たとえば、アセチル、プロパニール、ブタニール、ヘキサニール、オクタニール、2

エチルヘキサニール、ベンゾイル、2-メチルベンゾイルが好ましい。

【0030】 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ で表されるカルバモイル基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数1から30のカルバモイル基が好ましく、たとえば、無置換のカルバモイル基、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジエチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、モルホリノカルボニル、ピペリジノカルボニルが好ましい。

10 【0031】 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ で表されるアシルアミノ基は置換基を有していてもよく、総炭素数2から20のアシルオキシ基が好ましい。たとえば、アセチルアミノ、プロパニールアミノ、ブタニールアミノ、ヘキサニールアミノ、オクタニールアミノ、2-エチルヘキサニールアミノ、ベンゾイルアミノ、4-メトキシベンゾイルアミノ、N-メチルアセチルアミノ、N-メチルベンゾイルアミノ、2-オキサピロリジノが好ましい。

【0032】 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ で表されるスルファモイル基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数1から30のスルファモイル基が好ましく、たとえば、無置換のスルファモイル基、N-メチルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル、N,N-ジブチルスルファモイル、モルホリノスルボニル、ピペリジノスルボニルが好ましい。

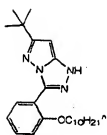
【0033】 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ で表されるスルホンアミド基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から20のスルホンアミド基が好ましい。たとえば、メタンスルホンアミド、エタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ヘキサンスルホンアミド、ペンゼンスルホンアミド、4-メトキシベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミドが好ましい。

【0034】以下に本発明の一般式(1)または(2)の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

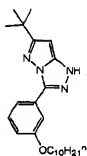
【0035】

【化6】

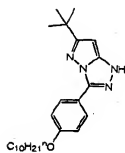
C-1



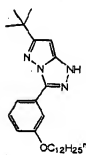
C-2



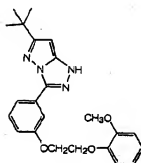
C-3



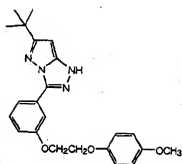
C-4



C-5



C-6

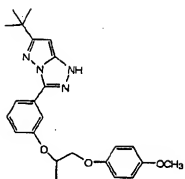


[ 0 0 3 6 ]

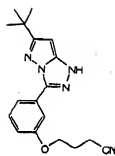
[ 化 7 ]

C-7

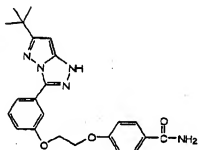
11



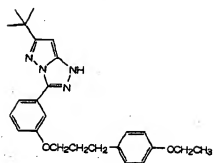
C-8



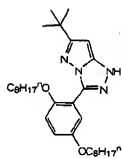
C-9



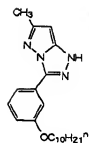
C-10



C-11



C-12

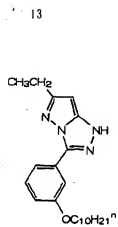


[ 0 0 3 7 ]

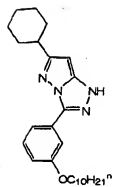
[ 化 8 ]



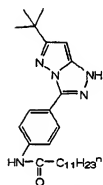
C-13



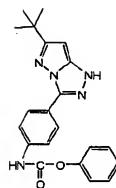
C-14



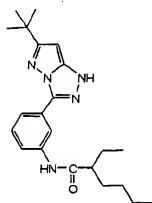
C-15



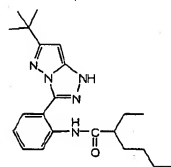
C-16



C-17



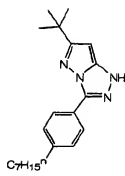
C-18



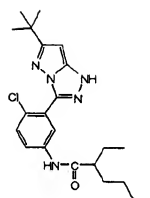
{ 0 0 3 8 }

{ { 9 }

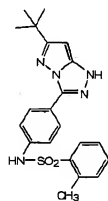
C-19



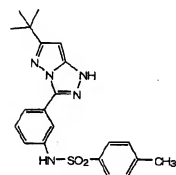
C-20



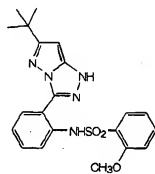
C-21



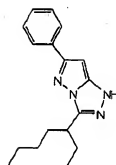
C-22



C-23



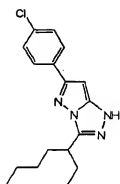
C-24



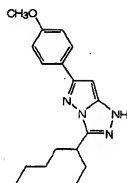
[ 0 0 3 9 ]

[ 化 1 0 ]

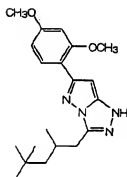
C-25



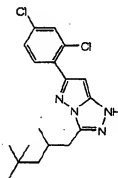
C-26



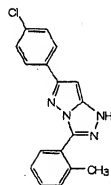
C-27



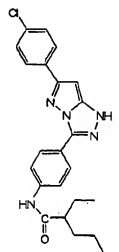
C-28



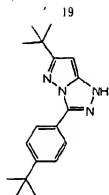
C-29



C-30



[0040]  
[化11]



C-31

【0041】本発明における、一般式(1)および一般式(2)で表される化合物は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料用マゼンタカプラーとして知られている。これらの合成法は特開昭46-43947、特開昭61-18780、特開昭61-251684、特開昭62-33177、特開昭62-33177、特開昭62-249968、特開昭63-101387、特開平1-233285、特開平2-115183、特開平2-201442、特開平3-220191、特開平3-258780、特開平5-222044、特開平6-25245、特開平7-179468、特開平7-278419、特開平7-295172、特開平8-60011等に詳しい。

【0042】本発明に関わるカプラーは、色相調整等種々の目的に応じて、公知のカプラーと併用する事ができる。併用するカプラーとしては、いわゆる活性メチレン化合物、フェノール類、ナフトール類がある。具体的には下記化合物等があげられる。

【0043】本発明において併用できるカプラーとして特に好ましいものとしては、レゾルシン、フロログルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ホルリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフトレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトレンスルホン酸ホルリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3,6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3,6-ジスルホン酸アニリド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ホルリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5,5-ジメチル-1,3-シクロヘキサジエン-1,3-シクロペンタジエン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1,3-シクロヘキサジエン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1,3-シクロヘキサジエン、5-(2,5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1,3-シクロヘキサジエン、N,N'-ジ-n-オクタデシルバルビツール酸、N,N'-ジ-n-オクタデシルバルビツール酸、N-フェニル-N'-2,5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、N,N'-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-アザリノ-5-ピラゾロン、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-ペンザアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリジン、2,4-ビス-(ペンゾイルアセトアミド)トルエン、1,3-ビス-(ピバロイルアセトアミドメチル)ベンゼン、ペンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ペンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(1-デシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール等が挙げられる。

【0044】カプラーの詳細については、特開平4-201483号、特開平7-223367号、特開平7-223368号、特開平7-232366号、特開平5-278608号、特開平5-297024号、特開平6-186699号、特開平6-186700号、特開平7-316280号、特開平8-027095号、特開平8-027096号、特開平8-030799号、特開平8-126100号、特開平8-132394号、特開平8-358755号、特開平8-358756号、特開平9-069990号等の公報に記載されている。

【0045】カプラーの添加量は、感光記録露中に0.02~5g/m<sup>2</sup>の範囲で用いられ、効果の点から好ましくは0.1~4g/m<sup>2</sup>の範囲で用いられる。添加量が0.02g/m<sup>2</sup>未満では発色性の点で、5g/m<sup>2</sup>を越えると塗布適性の点で、いずれも好ましくない。

【0046】本発明に用いることのできるジアゾ化合物は、たとえば特開平11-335801、特開平11-324248、特開平10-187783、特開平10-151008、特開平8-310133、特開平5-122865、特開平6-306408、特開平7-96671、特開平2-169489等に記載されている。

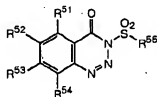
50

【0047】たとえば、一般式(3)のジアゾ化合物、一般式(4)のジアゾ化合物、一般式(5)のジアゾ化合物、一般式(6)のジアゾ化合物が好ましい。特に一般式(3)のジアゾ化合物が好ましい。以下に一般式(3)、(4)、(5)、(6)のジアゾ化合物について説明する。

【0048】

【化12】

一般式(3)



【0049】式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基から選ばれるいずれかの基をあらわし、 $R^{15}$ はアルキル基、アリール基を表す。

【0050】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で示されるハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。特に塩素原子、臭素原子が好ましい。

【0051】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で示されるアルキル基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数1から30のアルキル基が好ましく、たとえば、メチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、ターシャリーブチル、ノルマルヘキシル、ノルマルオクチル、2-エチルヘキシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、ノルマルデシル、シクロヘキシル、ベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、アリル、2-クロロエチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-フェノキシエチル、2-(2,5-ジターシャリアミルフェノキシ)エチル、2-ベンゾイルオキシエチル、メトキシカルボニルメチル、メトキシカルボニルエチル、ブトキシカルボニルエチル、2-イソプロピロキシエチル、2-メタンスルホニルエチル、2-エトキシカルボニルメチル、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル、トリクロロメチル、トリフルオロメチルが好ましい。

【0052】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で示されるアリール基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数6から30のアリール基が好ましく、たとえばフェニル、4-メチルフェニル、3-メチルフェニル、2-メチルフェニル、4-クロロフェニル、2-クロロフェ

ニルが好ましい。

【0053】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で表されるアルコキシ基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から20のアルコキシ基が好ましい。たとえば、メトキシ、エトキシ、ノルマルプロピルオキシ、イソプロピルオキシ、ノルマルブチルオキシ、ターシャリーブチルオキシ、ノルマルヘキシルオキシ、ノルマルオクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ、ノルマルデシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、アリールオキシ、2-メトキシエトキシ、2-エトキシエトキシ、2-フェノキシエトキシ、2-(2,5-ジターシャリアミルフェノキシ)エトキシ、2-ベンゾイルオキシエトキシ、メトキシカルボニルメチルオキシ、メトキシカルボニルエチルオキシ、ブトキシカルボニルエチルオキシ、2-イソプロピルオキシエチルオキシが好ましい。

【0054】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で表されるアリールオキシ基は置換基を有していてもよく、総炭素数6から20のアリールオキシ基が好ましい。たとえばフェノキシ、4-メチルフェノキシ、2-メチルフェノキシ、2-クロロフェノキシが好ましい。

【0055】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で表されるアルキルチオ基は、置換基を有していてもよく、総炭素数1から20のアルキルチオ基が好ましい。たとえば、メチルチオ、エチルチオ、ノルマルブチルチオ、ターシャリーブチルチオ、ノルマルヘキシルチオ、ノルマルオクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、ノルマルデシルチオ、シクロヘキシルチオ、ベンジルチオ、エトキシカルボニルメチルチオが好ましい。

【0056】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で示されるアリールチオ基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数6から30のアリールチオ基が好ましく、たとえばフェニルチオ、4-メチルフェニルチオ、3-メチルフェニルチオ、2-メチルフェニルチオ、4-クロロフェニルチオ、2-クロロフェニルチオが好ましい。

【0057】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で表されるアルキルスルホニル基は、置換基を有していてもよく、総炭素数1から20のアルキルスルホニル基が好ましい。たとえば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ノルマルブチルスルホニル、ノルマルヘキシルスルホニル、ノルマルオクチルスルホニル、2-エチルヘキシルスルホニル、ノルマルデシルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル、ベンジルスルホニル、エトキシカルボニルメチルスルホニルが好ましい。

【0058】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で示されるアリールスルホニル基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数6から30のアリールスルホニル基が好ましく、たとえばフェニルスルホニル、4-メチルフェニルスルホニル、3-メチルフェニルスルホニル、2-メチルフェニルスルホニル、4-クロロフェニルスルホ

10

20

30

40

50

ニル、2-クロロフェニルスルホニルが好ましい。

【0059】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で表されるアルコキシカルボニル基は置換基を有していてもよく、総炭素数2から20のアルコキシカルボニル基が好ましい。たとえば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ノルマルプロピルオキシカルボニル、イソプロピルオキシカルボニル、ノルマルブチルオキシカルボニル、ターシャリーブチルオキシカルボニル、ノルマルヘキシルオキシカルボニル、ノルマルオクチルオキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシカルボニル、ノルマルドデシルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル、アリルオキシカルボニル、2-メトキシエトキシカルボニル、2-エトキシエトキシカルボニル、2-フェノキシエトキシカルボニル、2-(2,5-ジターシャリアミルフェノキシ)エトキシカルボニル、2-ベンゾイルオキシエトキシカルボニル、メトキシカルボニルメチルオキシカルボニル、メトキシカルボニルエチルオキシカルボニル、ブトキシカルボニルエチルオキシカルボニル、2-イソプロピルオキシエチルオキシカルボニルが好ましい。

【0060】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で表されるアリールオキシカルボニル基は置換基を有していてもよく、総炭素数7から20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。たとえば、フェノキシカルボニル、4-メチルフェノキシカルボニル、2-メチルフェノキシカルボニル、2-クロロフェノキシカルボニルが好ましい。

【0061】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で表されるアシルオキシ基は置換基を有していてもよく、総炭素数2から20のアシルオキシ基が好ましい。たとえば、アセチルオキシ、プロパノイルオキシ、ブタノイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、オクタノイルオキシ、2-エチルヘキサノイルオキシ、ペンゾイルオキシ、4-メトキシベンゾイルオキシ、2-メトキシベンゾイルオキシ、4-クロロベンゾイルオキシ、2-クロロベンゾイルオキシ、4-メチルベンゾイルオキシ、2-メチルベンゾイルオキシが好ましい。

【0062】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で表されるアシル基は、置換基を有していてもよく、総炭素数2から20のアシル基が好ましい。たとえば、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、2-エチルヘキサノイル、ペンゾイル、2-メチルベンゾイルが好ましい。

【0063】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で示されるカルバモイル基は置換基を有していても無置換でも無置換でも良い。総炭素数1から30のカルバモイル基が好ましく、たとえば、無置換のカルバモイル基、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジエチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、モルホリノカルボニル、ピペリジノカルボニルが好ましい。

【0064】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で表されるアシルアミノ基は置換基を有していてもよく、総炭素数2から20のアシルオキシ基が好ましい。たとえば、アセチルアミノ、プロパノイルアミノ、ブタノイルアミノ、ヘキサノイルアミノ、オクタノイルアミノ、2-エチルヘキサノイルアミノ、ペンゾイルアミノ、4-メトキシベンゾイルアミノ、N-メチルアセチルアミノ、N-メチルペンゾイルアミノ、2-オキサピロリジノが好ましい。

【0065】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で示されるスルファモイル基は置換基を有していても無置換でも無置換でも良い。総炭素数1から30のスルファモイル基が好ましく、たとえば、無置換のスルファモイル基、N-メチルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル、N,N-ジブチルスルファモイル、モルホリノスルホニル、ピペリジノスルホニルが好ましい。

【0066】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ で表されるスルホンアミド基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から20のスルホンアミド基が好ましい。たとえば、メタンスルホンアミド、エタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ヘキサンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、4-メトキシベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミドが好ましい。

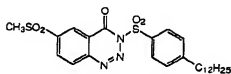
【0067】 $R^{11}$ で示されるアルキル基は置換基を有していても無置換でも良い。具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、ターシャリーブチル、ノルマルヘキシル、ノルマルオクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、ノルマルドデシル、シクロヘキシル、ベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、アリル、2-メタンスルホニルエチル、2-イソビルオキシエチル、2-(2,5-ジターシャリアミルフェノキシ)エチル、2-フェノキシエチル、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-ブロピルが好ましい。

【0068】 $R^{11}$ で示されるアリール基は置換基を有していても無置換でも良い。総炭素数6から30のアリール基が好ましく、たとえばフェニル、4-メチルフェニル、3-メチルフェニル、2-メチルフェニル、4-クロロフェニル、2-クロロフェニル、4-ドデシルフェニル、2-n-オクチルオキシ-5-1-オクチルフェニル、2-(n-ヘキシルオキシカルボニル)フェニル、2-(n-オクチルオキシカルボニル)フェニル、2-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)フェニル、2-(n-デシルオキシカルボニル)フェニル、3-(n-オクチルオキシカルボニル)フェニル、4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)フェニル、2-(2-4-メトキシフェノキシ)エトキシカルボニル)フェニル、2-(2-(4-ブトキシフェノキシ)エトキシカルボニル)フェニルが好ましい。

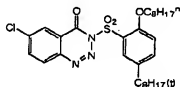
【0069】一般式(3)のジアゾ化合物の具体例を下

記に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

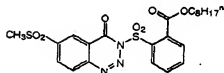
E-1



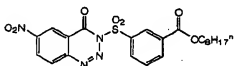
E-3



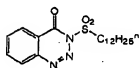
E-5



E-7



E-9

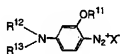


【0071】次に一般式(4)のジアゾ化合物について説明する。

【0072】

【化14】

一般式(4)

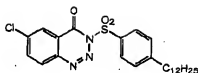


【0073】式中R<sup>11</sup>はアルキル基、アリール基を表し、式中R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>はアルキル基、アリール基を表し、X<sup>-</sup>は陰イオンを表す。

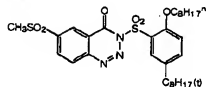
【0070】

【化13】

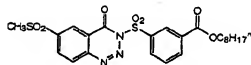
E-2



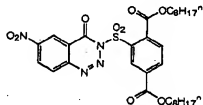
E-4



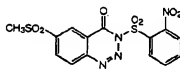
E-6



E-8



E-10



【0074】一般式(4)において、R<sup>11</sup>で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から30のアルキル基が好ましい。たとえば、メチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、ターシャリーブチル、セカンダリーブチル、イソブチル、ノルマルペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、イソペンチル、ノルマルヘキシル、ノルマルオクチル、2-エチルヘキシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、ノルマルドデシル、シクロヘキシル、ベンジル、アリル、2-クロロエチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-フェノキシエチル、2-(2,5-ジターシャリーブアミルフェノキシ)エチル、2-ベンゾイルオキシエチル、メトキシカルボニルメチル、メトキシ

カルボニルエチル、プトキシカルボニルエチル、2-イソプロピルオキシエチルが好ましい。R<sup>11</sup>で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、総炭素数6から30のアリール基が好ましい。たとえばフェニル、4-メチルフェニル、3-メチルフェニル、2-メチルフェニル、4-クロロフェニル、2-クロロフェニルが好ましい。

【0075】R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から30のアルキル基が好ましい。たとえば、メチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、ノルマルペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、イソペンチル、ノルマルヘキシル、ノルマルオクチル、2-エチルヘキシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、ノルマルドデシル、シクロヘキシル、ベンジル、アリル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-フェノキシエチル、2-(2,5-ジ-ターシャリアミルフェノキシ)エチル、2-ベンゾイルオキシエチル、メトキシカルボニルメチル、メトキシカルボニルエチル、プトキシカルボニルエチル、2-イソプロピルオキシエチル、2-(4-メトキシフェノキシ)エチル、3-(4-メトキシフェノキシ)プロパン-2-イル、N,N-ジ(ブチル)-カルバモイルメチル、N,N-ジ(ヘキシル)-カルバモ

イルメチル、N,N-ジ(エチル)-カルバモイルメチル、ビペリジノカルボニルメチル、2-[N,N-ジ(ブチル)-カルバモイル]エチル、1-[N,N-ジ(ブチル)-カルバモイル]エチル、ピロリジノカルボニルメチルが好ましい。R<sup>11</sup>、R<sup>13</sup>で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、総炭素数6から30のアリール基が好ましい。たとえばフェニル、4-メチルフェニル、3-メチルフェニル、2-メチルフェニル、4-クロロフェニル、2-クロロフェニルが好ましい。

【0076】X<sup>-</sup>で表される陰イオンは、無機陰イオンとしては、ヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、塩化物イオン、硫酸水素イオン、硫酸イオンが好ましく、有機陰イオンとしてはポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、芳香族スルホン酸イオン、テトラアリールボレートイオン等が好ましい。特にヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオンが好ましい。

【0077】一般式(4)のジアゾ化合物の具体例を下記に示すが、本発明はこれらの限定されるものではない。

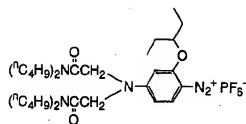
【0078】

【化15】

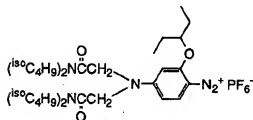


29

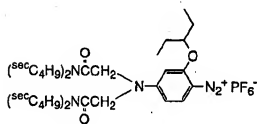
A-1



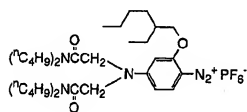
A-2



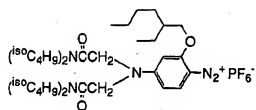
A-3



A-4



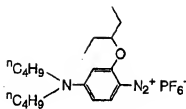
A-5



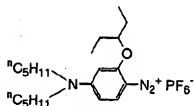
[0079]

[化16]

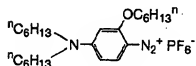
A-6



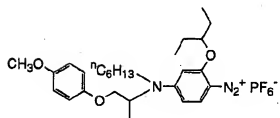
A-7



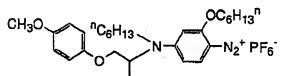
A-8



A-9



A-10

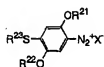


【0080】次に一般式(5)のジアゾ化合物について 40 ール基を表し、X<sup>-</sup>は陰イオンを表す。一般式(5)において、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から30のアルキル基が好ましい。たとえば、メチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、ターシャリーブチル、セカンダリーブチル、イソブチル、ノルマルペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、イソペンチル、ノルマルヘキシル、ノルマルオクチル、2-エチルヘキシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、ノルマルドデシル、シクロヘキシル、ベンジル、アリル、2-クロロエチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-イ

【0081】

【化17】

一般式(5)



【0082】式中R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>21</sup>はアルキル基、アリ 50

ソプロピルオキシエチル、2-アリルオキシエチル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、2-(2,5-ジターシャリーアミルフェノキシ)エチル、2-ベンゾイルオキシエチル、メトキシカルボニルメチル、メトキシカルボニルエチル、ブトキシカルボニルエチルが好ましい。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、総炭素数6から30のアリール基が好ましい。たとえばフェニル、4-メチルフェニル、3-メチルフェニル、2-メチルフェニル、4-クロロフェニル、2-クロロフェニルが好ましい。

【0083】R<sup>13</sup>で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から30のアルキル基が好ましい。たとえば、メチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、ノルマルペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、イソペンチル、ノルマルヘキシル、ノルマルオクチル、2-エチルヘキシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、ノルマルドデシル、シクロヘキシル、ベンジル、アリル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-フェノキシエチル、2-(2,5-ジターシャリーアミルフェノキシ)エチル、メトキシカルボニルメチル、メトキシカルボニルエチル、ブトキシカルボニルエチルが好ましい。R<sup>13</sup>で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、総炭素数6から30のアリール基が好ましい。たとえばフェニル、4-メチルフェニル、3-メチルフェニル、2-メチルフェニル、4-クロロフェニル、2-クロロフェニルが好ましい。

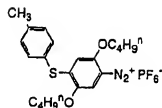
【0084】X<sup>-</sup>で表される陰イオンは、無機陰イオンとしては、ヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、塩化物イオン、硫酸水素イオン、硫酸イオンが好ましく、有機陰イオンとしてはポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、芳香族スルホン酸イオン、テトラアリールボレートイオン等が好ましい。特にヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオンが好ましい。

【0085】一般式(5)のジアゾ化合物の具体例を下記に示すが、本発明はこれらの限定されるものではない。

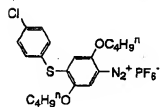
【0086】

【化18】

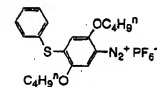
B-1



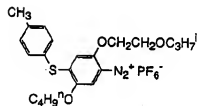
B-2



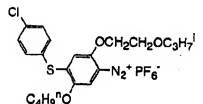
B-3



B-4



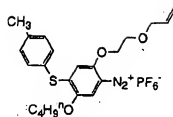
B-5



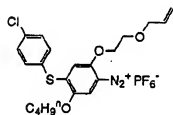
【0087】

【化19】

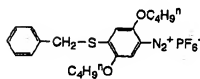
B-6



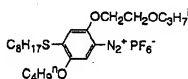
B-7



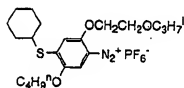
B-8



B-9



B-10

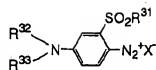


【0088】次に一般式(6)のジアゾ化合物について説明する。

【0089】

【化20】

一般式(6)



【0090】式中R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>はアルキル基、アリール基を表し、X<sup>-</sup>は陰イオンを表す。一般式(6)に

50 おいて、R<sup>31</sup>で表されるアルキル基は置換基を有してい

てもよく、総炭素数1から30のアルキル基が好ましい。たとえば、メチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、ターシャリーブチル、セカンダリーブチル、イソブチル、ノルマルペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、イソペンチル、ノルマルヘキシル、ノルマルオクチル、2-エチルヘキシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、ノルマルドデシル、シクロヘキシル、ベンジル、2-クロロベンジル、2-メチルベンジル、3-クロロベンジル、3-メチルベンジル、3-メトキシベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、アリル、2-クロロエチル、メトキシカルボニルメチル、メトキシカルボニルエチル、ブトキシカルボニルエチルが好ましい。R<sup>11</sup>で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、総炭素数6から30のアリール基が好ましい。たとえばフェニル、4-メチルフェニル、3-メチルフェニル、2-メチルフェニル、4-クロロフェニル、2-クロロフェニルが好ましい。

【0091】R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、総炭素数1から30のアルキル基が好ましい。たとえば、メチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、セカンダリーブチル、イソブチル、ノルマルペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、イソペンチル、ノルマルヘキシル、ノルマルオクチル、2-エチルヘキシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、ノルマルドデシル、シクロヘキシル、ベンジル、2-クロロエチル、2-イソプロピルオキシエチル、2-アリルオキシエチル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、2-

(2,5-ジ-ターシャリーアミルフェノキシ)エチル、2-ベンゾイルオキシエチル、2-オクタノイルオキシエチル、2-デカノイルオキシエチル、ドデカノイルオキシエチル、メトキシカルボニルメチル、メトキシカルボニルエチル、ブトキシカルボニルエチルが好ましい。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、総炭素数6から30のアリール基が好ましい。たとえばフェニル、4-メチルフェニル、3-メチルフェニル、2-メチルフェニル、4-クロロフェニル、2-クロロフェニルが好ましい。またR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>が結合し含窒素複素環を形成していても良い。含窒素複素環として好ましくは、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、4-アシルピペラジノ、4-スルホニルピペラジノ、ヘキサメチレンイミノ、インドリノ等が好ましい。

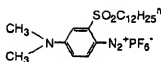
【0092】X<sup>-</sup>で表される陰イオンは、無機陰イオンとしては、ヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、塩化物イオン、硫酸水素イオン、硫酸イオンが好ましく、有機陰イオンとしてはポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、芳香族スルホン酸イオン、テトラアリールボレートイオン等が好ましい。特にヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオンが好ましい。

【0093】一般式(6)のジアゾ化合物の具体例を下記に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

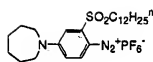
【0094】

[化21]

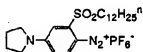
F-1



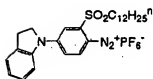
F-2



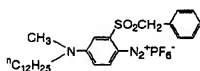
F-3



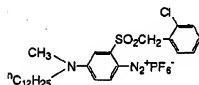
F-4



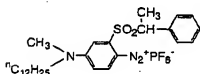
F-5



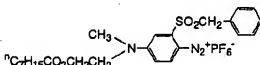
F-6



F-7



F-8



【0095】前記ジアゾ化合物の塗布量は、感熱記録層 40 中の固形分として 0.02～5 g/m<sup>2</sup> が好ましく、0.1～4 g/m<sup>2</sup> がより好ましい。前記塗布量が 0.02 g/m<sup>2</sup> 未満であると発色濃度が不充分となることがあり、5 g/m<sup>2</sup> を超えると経済的に好ましくない。

【0096】本発明においては、ジアゾ化合物とカブラーとのカップリング反応を促進する目的で有機塩基を添加することが好ましい。前記有機塩基は、感光感熱記録層中に、ジアゾ化合物及びカブラーとともに含有させるのが好ましく、単独で用いても2種以上併用してもよい。前記有機塩基としては、第3級アミン類、ピペリジ

ン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物等が挙げられる。また、特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-94381号公報、特開昭57-123086号公報、特開昭58-1347901号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-24916号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号公報、特開昭57-185430号公報に記載のものも使用可能である。

【0097】中でも特に、N, N'-ビス(3-フェノ

キシ-2-ヒドロキシプロピル) ビベラジン、N、N'-  
 ービス [3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキ  
 シプロピル] ビベラジン、N、N'-ービス [3-(p-  
 メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル] ビベ  
 ラジン、N、N'-ービス (3-フェニルチオ-2-ヒド  
 ロキシプロピル) ビベラジン、N、N'-ービス [3-  
 (β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル] ビベラ  
 ジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロ  
 ピル-N'-メチルビベラジン、1, 4-ービス [3-  
 (N-メチルピラジノ)-2-ヒドロキシ] プロピ  
 ルオキシ ベンゼン等のビベラジン類、N-[3-(β-  
 ナフトキシ)-2-ヒドロキシ] プロピルモルホリ  
 ン、1, 4-ービス (3-モルホリノ-2-ヒドロキシ  
 プロピルオキシ) ベンゼン、1, 3-ービス (3-モルホ  
 リノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ) ベンゼン等の  
 モルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシ  
 プロピル) ビベラジン、N-デシルビベラジン等のビ  
 ベラジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキ  
 シルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン  
 等のグアニジン類等が好ましい。

【0098】所望により有機塩基を含有させる場合の、  
 感熱記録層における有機塩基の含有量としては、ジア  
 ゾ化合物1重量部に対して、0.1~3.0重量部が好ま  
 しい。

【0099】本発明においては、前記有機塩基のほか、  
 発色反応を促進させる目的で、感光感熱記録層中に発色  
 剤を加えることもできる。前記発色剤としては、加熱記  
 録時の発色濃度を高くする、もしくは最低発色濃度を低  
 くする物質であり、カプラー、有機塩基又はジアゾ化合  
 物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下せ  
 しめる作用により、ジアゾ化合物、有機塩基、カプラー  
 等を反応しやすい状況にするものである。

【0100】既述の通り、低エネルギーで迅速かつ完全  
 に熱印画が可能なように、前記発色剤としては、例え  
 ば、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ  
 置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、芳香族  
 エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、ウレ  
 イド、ウレタン、スルホンアミド化合物ヒドロキシ化合  
 物等が挙げられる。

【0101】また、発色画像の光及び熱に対する堅牢性  
 を向上させる、又は定着後の未印字部分(非画像部)の  
 光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化  
 防止剤等を用いることも好ましい。前記酸化防止剤とし  
 ては、例えば、ヨーロッパ公開特許、同第223739  
 号公報、同309401号公報、同第309402号公  
 報、同第310551号公報、同第310552号公  
 報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第343  
 5443号公報、特開昭54-48535号公報、同6  
 2-262047号公報、同63-113536号公  
 報、同63-163351号公報、特開平2-2626

54号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-  
 121449号公報、特開平5-61166号公報、特  
 開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814  
 262号、アメリカ特許第4980275号等に記載の  
 ものを挙げることができる。

【0102】更に、感熱記録材料や感圧記録材料にお  
 て既に用いられている、公知の各種添加剤を用いること  
 も有効である。前記各種添加剤の具体例としては、特開  
 昭60-107384号公報、同60-107383号  
 公報、同60-125470号公報、同60-1254  
 71号公報、同60-125472号公報、同60-2  
 87485号公報、同60-287486号公報、同6  
 0-287487号公報、同60-287488号公  
 報、同61-160287号公報、同61-18548  
 3号公報、同61-211079号公報、同62-14  
 6678号公報、同62-146680号公報、同62  
 -146679号公報、同62-282885号公報、  
 同63-051174号公報、同63-898777号公  
 報、同63-88380号公報、同63-088381  
 号公報、同63-203372号公報、同63-224  
 989号公報、同63-251282号公報、同63-  
 267594号公報、同63-182484号公報、特  
 開平1-239282号公報、同4-291685号公  
 報、同4-291684号公報、同5-188687号  
 公報、同5-188686号公報、同5-110490  
 号公報、同5-1108437号公報、同5-1703  
 61号公報、特昭48-043294号公報、同4  
 8-033212号公報等に記載の化合物を挙げることが  
 できる。

【0103】具体的には、6-エトキシ-1-フェニル  
 -2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノ  
 リン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメ  
 チル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-  
 フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-  
 テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-  
 2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒド  
 ロキノリン、シクロヘキサン酸ニッカル、2-ービス  
 (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ービス  
 (4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-  
 メチル-4-エトキシ-ジフェニルアミン、1-メチ  
 ル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0104】前記酸化防止剤及び各種添加剤の添加量  
 としては、ジアゾ化合物1重量部に対して、0.05~1  
 0重量部が好ましく、0.2~3.0重量部がより好ま  
 しい。

【0105】前記公知の酸化防止剤及び各種添加剤は、  
 ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させて用  
 いてもよいし、カプラー、有機塩基、その他の発色助剤  
 等と共に固体分散物として、又は適当な乳化剤と共に  
 乳化物として、用いてもよいし、或いは、その両方の形

態を併用することもできる。また、前記酸化防止剤及び各種添加剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を組合わせて複数用いる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、リン化合物、硫黄化合物のように、構造に分類し互いに異なる構造のものを組合わせてもよいし、同一のものを組合わせてもよい。

【0106】さらに、前記酸化防止剤及び各種添加剤は同一層に添加しなくてもよく、感光感熱記録層上に保護層を設け、該保護層に添加若しくは存在させることもできる。

【0107】本発明の感光感熱記録材料には、記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で、光重組合物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を加えることができる。前記遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、ジアゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシエステル類等が挙げられる。その添加量としては、ジアゾ化合物1重量部に対して、遊離基発生剤0.01～5重量部が好ましい。

【0108】また同様に、黄着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、ビニルモノマーと呼ぶ）を用いることができる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合（ビニル基、ビニルデン基等）を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態を持つものである。これらの例として、不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。ビニルモノマーはジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有して用いることもできる。

【0109】さらに、酸安定剤として、クエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することもできる。

【0110】感光感熱記録層に用いるバインダーとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類等が挙げられる。前記水溶性高分子化合物としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレン無水マレイン酸共重合体、スチレン無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、エポキシヒドリン変成ポリアミド、イソブチレン無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等及びこれらの変成物等が挙げられ、前記ラテックス類としては、スチレンブタジエンゴムラテックス、アク

リル酸メチルブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。

【0111】本発明の感光感熱記録材料には、その感光感熱記録層中又はその他の層中に、顔料を含有させてもよい。前記顔料としては、有機、無機を問わず公知のものを使用することができ、例えば、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトボン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。また、感光感熱記録層又は他の層中に、必要に応じて、公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤及びその前駆体等各種添加剤を使用することもできる。

【0112】本発明においては、感光感熱記録材料の保存性をより向上させる点で、前記ジアゾ化合物がマイクロカプセルに内包されていることが好ましい。マイクロカプセルは、常温では物質非透過性であり、加熱されると物質透過性となる高分子により形成されているのが好ましく、特にそのガラス転移温度が60～200℃の高分子により形成されているのがより好ましい。前記高分子としては、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレン・メタクリレート共重合体、スチレン・アクリレート共重合体及びこれらの混合系が挙げられ、中でも特に、ウレタン及び／又はウレアを構成成分とする高分子（例えば、ポリウレタン、ポリウレア等）より形成されているのが好ましい。

【0113】マイクロカプセルの形成方法としては、従来公知の方法の中から適宜選択できるが、中でも、界面重合法又は内部重合法が適している。カプセル形成方法の詳細及びリアクタントの具体例については、米国特許第3,726,804号、同第3,796,669号等の明細書に記載がある。例えば、ポリウレア、ポリウレタンをマイクロカプセルの壁材として用いる場合は、ポリソシアネート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、ポリオール、ポリアミン）を水性媒体又はカプセル化すべき油性媒体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し、次いで加温することにより油滴界面で高分子形成反応を起こしマイクロカプセル壁を形成する。尚、前記第2物質の添加を省略した場合でもポリウレアが生成する。

【0114】以下に、本発明におけるジアゾ化合物内包マイクロカプセル（ポリウレア・ポリウレタン壁）の製造方法について、その一例を示す。まず、ジアゾ化合物を、カプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解または



分散させる。この場合の有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましい。芯溶媒中には、更に、多価イソシアネートが壁材として添加される(油相)。

【0115】一方、水相としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の水溶性高分子を溶解した水溶液(水相)を用意し、次いで前記油相を投入し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行う。このとき、前記水溶性高分子は、乳化分散を均一かつ容易にする保護コロイドとしての作用を有するとともに、乳化分散した溶液を安定化させる分散媒としても作用する。乳化分散を更に安定に行う目的で、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。

【0116】前記多価イソシアネートの使用量は、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12μmで、壁厚みが0.01～0.3μmとなるように決定される。分散粒子径は0.2～10μm程度が一般的である。乳化分散液中では、油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレタン壁が形成される。水相中にポリオールを添加しておけば、多価イソシアネートとポリオールが反応してポリウレタン壁を形成することもできる。

【0117】また、反応速度を速めるためには、反応温度を高く保つ、或いは、適当な重合触媒を添加することが好ましい。多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい(岩田敬治編「ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社(1987)」)。

【0118】マイクロカプセル壁の原料として用いる多価イソシアネートとしては、3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。具体的には、キシレンジイソシアネート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びその水添物、イソホレンジイソシアネート等のジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体(ビュレットあるいはイソヌレート)の他、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体にポリエチレンオキッド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンジイソシアネートのホルマル縮合化合物等が挙げられる。特開昭62-212190号公報、特開平4-261899号公報、特開平5-317694号公報、特願平8-268721号公報等に記載の化合物が好ましい。

【0119】更に、ポリオール又はポリアミンを、芯となる疎水性溶媒中又は分散媒となる水溶性高分子溶液中

に添加しておき、マイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることもできる。これらのポリオール又はポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

【0120】前記のジソ化合物を溶解又は分散し、マイクロカプセルの芯を形成する際に用いる疎水性の有機溶媒としては、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニル、アルキルターフェニル、塩素化パラフィン、リン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、炭酸エステル類、エーテル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類等、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類等の他の有機溶媒が好適に挙げられる。

【0121】カプセル化しようとするジソ化合物のこれらの溶媒に対する溶解性が劣る場合には、用いるジソ化合物の溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。従って、ジソ化合物としては、これら高沸点疎水性有機溶媒、低沸点補助溶媒に対する適当な溶解度を有していることが好ましく、具体的には、これら溶剤に5%以上の溶解度を有していることが好ましい。また、水に対する溶解度は1%以下が好ましい。前記低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0122】油相を分散する水相(水溶性高分子水溶液)に保護コロイドとして用いる水溶性高分子としては、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、具体的には以下のものが挙げられる。前記水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。

【0123】アニオン性高分子としては、天然、合成のいずれのものも用いることができ、例えば、-COO<sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等の連結基を有するものが挙げられる。具体的には、カゼイン、アラビヤゴム、アルギン酸、ベクチン等の天然物；カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体；硫酸化デンプン等の澱粉誘導体；硫酸化セルロース、リグニンスルホン酸等の半合成品、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等の無水マレイン酸系(加水分解物を含む)共重合体；ポリアクリル酸アミド及びその誘導体、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体等のアクリル酸系(メタクリル酸系)重合体及び共重合体；エチレン-酢酸ビニル共重合体；ビニルベンゼン-スルホン酸系重合体及び共重合体、カルボ

キシ變成ポリビニルアルコール等の合成品、が挙げられる。

【0124】ノニオン性高分子としては、ポリビニルアルコール及びその変成物、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。また、両性高分子としては、ゼラチン等が挙げられる。中でも、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコールが好ましい。前記水性高分子は、0.01

～10重量%の水溶液として用いられる。  
【0125】前記水性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、低いことが好ましく、例えば、ゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変成する等して反応性をなくしておくことが必要である。

【0126】前記界面活性剤としては、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、前記水性高分子と作用し、沈殿や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。中でも、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエチル）等が好ましい。また、界面活性剤の添加量としては、油相の重量に対して、0.1～5%、特に0.5%～2%であることが好ましい。

【0127】乳化分散は、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等、公知の乳化装置を用いることができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために、乳化物を30～70℃に加熱する。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行う等の必要がある。

【0128】また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよびそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾ化合物内包マイクロカプセルを得ることができる。

【0129】本発明に用いられるカプラーは、所望により、有機塩基、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により水性高分子とともに固体分散して用いることもできるが、水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び/又は水性高分子を保護コロイドとしてする水相中に混合し、乳化分散物とすることが好ましい。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0130】水に難溶性又は不溶性の有機溶剤としては、例えば、特開平2-141279号公報に記載の高沸点オイルの中から適宜選択することができる。中でも、乳化分散物の乳化安定性の点で、エステル類が好ましく、前記一般式(1)又は(2)で表される化合物、

リン酸トリクロリドがより好ましい。前記オイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

【0131】この有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。該補助溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチルクロライド等が好適である。場合により、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

【0132】本発明の感光感熱記録材料は、ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセル、カプラー、及び必要に応じて、有機塩基、その他の添加物を含有する塗布液（感光感熱記録層塗布液）を調製し、公知の塗布方法により紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上に塗布し、乾燥して形成する。前記感光感熱記録層の固形分重量としては、2.5～30g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0133】前記塗布方法としては、バー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等が挙げられる。本発明の感光感熱記録材料においては、マイクロカプセル、カプラー、有機塩基等が同一層に含まれていてもよいが、別層に含まれるような積層型の構成とすることもできる。また、支持体上に、特開昭59-177669号公報等に記載の中間層を設けた後、感光感熱記録層を塗布形成することもできる。

【0134】本発明の感光感熱記録材料には、必要に応じて、感光感熱記録層上にさらに保護層を設けてもよく、該保護層は、必要に応じて二層以上積層してもよい。前記保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ變成ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビガム、カゼイン、ステレン-マレイン酸共重合体加水分解物、ステレン-マレイン酸共重合体加水分解物、ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、

【0135】ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダ等の水性高分子化合物、及びステレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類が用いられる。保護層の水性高分子化合物を架橋して、より保存安定性を向上させることもでき、その架橋剤としては公知の架橋剤を使用することができる。具体的にはN-メチロール尿素、N-メチロールラミン、尿素-ホルマリン等の水性初期縮合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエポキシとヒドリン等

【0136】前記保護層には、さらに公知の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤、紫外線吸収剤やその前駆体等を含有させてもよい。尚、保護層は、前記成分を含有する塗布液（保護層塗布液）を調製し、該塗布液を、塗布・乾燥することにより形成できる。保護層塗布液の塗布量（固形分）としては、 $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$  が好ましく、 $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$  がより好ましい。また、保護層の層厚としては、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$  がより好ましい。

【0137】支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジノ複写紙等に用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、プラスチックフィルム等を使用することができる。支持体のカルバランスを補正するため、あるいは裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、バックコート層を設けてもよく、また裏面に接着剤層を介して剥離紙を組み合わせてラベルの形態にしてもよい。このバックコート層についても前記保護層と同様に設けることができる。

【0138】

【実施例】本発明を、以下の実施例及び比較例により更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。尚、以下実施例中の「%」は重量%を示す。

【実施例1】

（ジノ化合物含有マイクロカプセル液Aの調整）酢酸エチル13.1gに、芯物質として既述のジノ化合物（例示化合物E-5）4.4gとKMC-500（興羽化学工業株式会社製）10.0gを添加して均一に混合した。ついで、この混合物に壁剤としてタケネートD110N（武田薬品工業株式会社製）及びタケネートD116N（武田薬品工業株式会社製）をそれぞれ2.6g、4.1g、ミリオネートMR200（日本ポリウレタン工業株式会社製）2.7gを加えX液を得た。次に、フタル化ゼラチン8%水溶液62.7g、水17.4g、sugarphag-8（日本精化株式会社製）0.4gの混合物に上記X液を添加し、ホモジナイザーを使用して40℃、回転数8000rpmで10分間乳化分散した。得られた乳化物に水50g、ジエチレントリアミン0.26gを添加し均一化した後、攪拌しながら60℃で3時間マイクロカプセル化反応を行わせた。その後、35℃に液温を下げ、イオン交換樹脂「アンバライトIRA68」（オルガノ社製）10gと「アンバライトIRC50」（オルガノ社製）20gを加え、更に1時間攪拌した。この後、1.0gの1%ハイドロキノン水溶液を添加して攪拌した。このようにして、目的のジノ化合物含有マイクロカプセル液を得た。このマイクロカプセルの平均粒径は $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 程度であった。

【0139】（カプラー乳化液Bの調整）酢酸エチル15.7gにカプラー（例示化合物C-2）4.0g、ト

リフェニルグアニジン2.9g、トリクレジルフォスフェート5.0g及びバイオニオンA-41C（竹本油脂製）5.0gを溶解しY液を得た。次に、石灰処理ゼラチンの15%水溶液77g、水105gを40℃で均一に混合した水溶液に上記Y液を添加し、ホモジナイザーを使用して40℃、回転数10000rpmで10分間乳化分散した。得られた乳化物を40℃で2分間攪拌して酢酸エチルを除去後、水を添加してカプラー乳化液Bを得た。

【0140】（感熱記録層塗布液Cの調整）ジノ化合物含有マイクロカプセル液A10g、カプラー乳化液B30gを混合し、感熱記録層塗布液Cを得た。

【0141】（保護層用塗布液Dの調整）5.0重量%イタコン酸変性ポリビニルアルコール（「KL-318」、クラレ（株）製）水溶液61gに、20.5重量%ステアリン酸亜鉛分散液（「ハイドリンド115」、中京油脂社製）を2.0g添加し、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}$ （ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ）Hの2重量%水溶液8.4g、フッ素系離型剤（「ME-313」、ダイキン社製）8.0g、および小麦粉澱粉（「KF-4」、龍崎澱粉社製）0.5gを添加し均一に攪拌した。これを「母液」と称することにする。別途、イオン交換した20重量%カオグロス（白石工業社製）水溶液12.5g、ボイズ532A（花王社製）0.06g、ハイドリンZ-7（中京油脂社製）1.87g、10重量%ポリビニルアルコール（「PVA105」、クラレ社製）1.25g、及び、2重量%ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液0.39gを混合し、ダイノミルにて微分散を行った。この液を「顔料液」と称することにする。母液80gに、顔料液4.4gを加えて30分以上攪拌した。その後、Wetmaster500（東邦化学社製）2.8部を添加し、更に30分以上攪拌して目的とする保護層用塗布液を調製した。

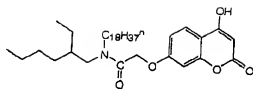
【0142】（塗布）上質紙にポリエチレンをラミネートした印刷紙用支持体上にワイヤーバーで感熱記録層塗布液C、保護層塗布液Dの順に塗付した後、50℃で乾燥し目的の感熱記録材料（1）を得た。感熱記録層および保護層の固形分としての塗布量は各々 $3.5 \text{ g/m}^2$ 、 $1.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0143】【実施例2】実施例1のカプラー乳化液Bの調整方法で、カプラーとして既述の例示化合物（C-2）4.0gの代わりに例示化合物C-31を3.0g用いた以外は実施例1と同様な方法により、感熱記録材料（2）を得た。

【0144】【比較例1】実施例1のカプラー乳化液Bの調整方法で、カプラーとして既述の例示化合物（C-2）4.0gの代わりに下記カプラー（カプラー2）6.0g用いた以外は実施例1と同様な方法により、感熱記録材料（3）を得た。

【0145】

【化22】

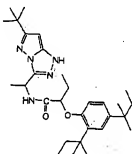


カプラー2

【0146】【比較例2】実施例1のカプラー乳化液Bの調整方法で、カプラーとして既述の例示化合物(C-2) 4.0gの代わりに下記カプラー(カプラー3) 4.8gを用いた以外は実施例1と同様な方法により、感熱記録材料(4)を得た。

【0147】

【化23】



カプラー3

【0148】【感熱記録材料の評価】実施例1、2及び

	評価(1) 発色濃度	評価(2) 黄色としての色相 (目視印象)	評価(3) 未印画部のかぶり (サマー前→サマー後)	評価(4) 画像部の耐光性 (残存率%で表記)
実施例1	1.82	鮮やかな黄色	0.07→0.08	82
実施例2	1.75	鮮やかな黄色	0.07→0.08	83
比較例1	1.8	淡い黄色(レモン色)	0.07→0.08	55
比較例2	1.55	淡い黄色(レモン色)	0.07→0.12	62

【0151】表1に示した結果から、各実施例の感熱記録材料は、発色濃度が高く、かつ鮮やかな黄色の色相を呈す。さらには、60℃、30%という過酷な条件に放置されても、かぶりを最小限に食い止めると同時に画像部の耐光性も良好であることが分かる。

【0152】

比較例1、2で得られた感熱記録材料を以下の方法により評価した。

評価(1)

(黄色発色濃度) 得られた材料をKST型のサマーヘッド(京セラ社製)を用いて単位面積あたり120mJ/mm<sup>2</sup>の記録エネルギーになるようにサマーヘッドに対する印加電圧、パルス幅を決め、画像を記録した。印画部分をマクベスRD-918濃度計を用いて黄色濃度を測定した。

評価(2)

(黄色としての色相) 評価(1)で印画されたサンプルについて、黄色としての色相を目視評価した。

評価(3)

(未印画部のかぶり) 得られた感熱記録材料(未印画部)を60℃、30%RHにて24時間保存した後、そのかぶりを上記マクベスRD-918濃度計を用いて評価した。

評価(4)

(画像部の耐光性) 得られた感熱記録材料を上記サマーヘッドの記録エネルギーを調整し、黄色濃度1.0に相当するベタ印字サンプルを米アトラス社製ウェザー・オ・メーター(Xeランプ)にて8時間光照射し、その後の黄色濃度を再び測定した。

【0149】【評価結果】得られた結果を表1にまとめた

【0150】

【表1】

40

【発明の効果】本発明の感熱記録材料は、黄色としての発色濃度が高く、色相が良好であり、高温、高湿度の環境下でもかぶりを最小限に抑え、画像部の耐光性を良好な材料であるという発色性と保存性を兼ね備えた材料を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 野村 公廣

静岡県富士宮市中大里200番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 樋口 聡

静岡県富士宮市中大里200番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 竹政 克弥

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H026 AA07 BB42 BB43 DD02 DD15

DD23 DD46 DD53 FF05